

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND XXXIII.

ich vor, diejenigen, welche zu der *Anode* des zersetzenden Körpers gehen, *Anionen* (ἀνιον, das *Hinaufgehende*), und die, welche zu der *Kathode* gehen, *Kationen* (von κατιον, das *Herabgehende*) zu nennen, und wenn ich Gelegenheit habe gemeinschaftlich von beiden zu sprechen, werde ich sie *Jonen* nennen. So ist Chlorblei ein *Elektrolyt*, und, wenn es *elektrolysiert* wird, entwickelt es zwei *Jonen*, Chlor und Blei; das erste ist ein *Anion*, und das letztere ein *Kation*.

666) Diese Ausdrücke einmal wohl definirt, hoffe ich, durch ihren Gebrauch in den Stand gesetzt zu seyn, viele Umschreibungen und Zweideutigkeiten im Ausdruck zu vermeiden. Ich bin nicht Willens, sie häufiger zu gebrauchen, als erforderlich seyn wird, denn ich bin vollkommen überzeugt, daß Namen und Wissenschaft zweierlei sind <sup>1)</sup>).

667) Es ist wohl zu merken, daß ich hier keine Meinung über die Natur des elektrischen Stromes ausspreche, außer der bei einer früheren Gelegenheit geäußerten (283. 517); und daß, wiewohl ich von dem Strome rede, als ginge er von den positiven Theilen zu den negativen (663), dieß doch nur zum Anschluß an die conventionelle, obgleich in gewissem Grade stillschweigende Uebereinkunft der Physiker geschieht, damit sie ein beständiges, sicheres und bestimmtes Mittel zur Bezeichnung der Richtung der Kräfte dieses Stromes haben.

- 1) Seit der Vorlesung dieses Aufsatzes habe ich einige der zuerst vorgeschlagenen Namen verändert, um nur solche zu gebrauchen, die zugleich einfach in ihrer Natur, klar in ihrer Bezeichnung und frei von jeder Hypothese seyen.

§. 11. Von der elektro-chemischen Zersetzung  
(Fortsetzung — Siehe Annalen, Bd. XXXII S. 401).

*D.* Ueber einige allgemeine Bedingungen zur elektro-chemischen Zersetzung.

669<sup>1)</sup>). Von der Entdeckung der ersten elektro-chemischen Zersetzung an bis heute hat man bemerkt, daß diejenigen Elemente, welche in dem gewöhnlichen Spiele der chemischen Verwandtschaft einander am directesten entgegengesetzt sind, und sich daher mit der größten Anziehungskraft verbinden, auch am leichtesten an den entgegengesetzten Enden der in Zersetzung begriffenen Körper ausgeschieden werden (549).

670) War dies Resultat schon deutlich, da das Wasser als wesentlich für dergleichen Zersetzungen gehalten wurde, und fast in jedem solchen Falle gegenwärtig war (472), so ist es jetzt noch weit deutlicher, nachdem gezeigt und bewiesen worden ist, daß das Wasser nicht nothwendig zu diesen Erscheinungen erfordert wird, (474), es vielmehr in den vermeintlich ihm eigenthümlichen Wirkungen von anderen Körpern weit übertroffen wird.

671) Das Wasser hat, vermöge seiner Beschaffenheit, der Natur seiner Bestandtheile und seiner häufigen Gegenwart bei elektrolytischen Actionen, bisher vorzüglich in diesem Rufe gestanden. Wiewohl es eine durch sehr kräftige Verwandtschaft gebildete Verbindung ist, giebt es doch seine Bestandtheile unter der Einwirkung eines sehr schwachen elektrischen Stromes aus, und es ist selbst zweifelhaft, ob in seiner Gegenwart eine Elektrolysirung stattfinden könne, bei der es nicht in seine Grundbestandtheile zerlegt wird.

672) Die verschiedenen Oxyde, Chloride, Jodide und Salze (402), welche, wie ich gezeigt, im flüssigen Zustande durch den elektrischen Strom nach demselben

1) Der Absatz 668 fehlt im Original.

allgemeinen Gesetze wie das Wasser zersetzt werden, erläutern in eben so auffallender Weise, wie thätig bei solchen Zersetzungen Elemente sind, die in ihren chemischen Beziehungen einander direct und kräftig gegenüberstehen.

673) Andererseits geben Körper, welche durch schwache Verwandtschaften zusammengehalten werden, sehr selten ihre Elemente aus. Man nehme z. B. die Gläser; viele derselben, die aus Kieselerde, Kalk, Alkali und Bleioxyd gebildet sind, lassen sich kaum für mehr als bloße Lösungen der Substanzen in einander ansehen <sup>1)</sup>. Dennoch scheint Bouteillenglas, wenn es geschmolzen in die voltasche Säule gebracht wird, gar nicht zersetzt zu werden (408). Flintglas dagegen, welches directer entgegengesetzte Substanzen enthält, erleidet bei dieser Einwirkung schon einige Zersetzung; und wenn Bleiborat-Glas, welches eine bestimmte chemische Verbindung ist, zu dem Versuche genommen wird, giebt es leicht seine Bestandtheile aus (408).

674) Doch das Resultat, welches aus den erwähnten Fällen so auffallend hervorgeht, wird durch andere Fälle, wo man ein ähnliches erwarten könnte, nicht so unterstützt. Man könnte sagen, meine Theorie der elektro-chemischen Zersetzung liefse erwarten, daß alle zusammengesetzten Körper in dem Grade leichter durch den elektrischen Strom zerlegt werden würden, als ihre näheren oder entfernteren Bestandtheile durch eine stärkere Verwandtschaft verbunden wären. Ich bin nicht gewiss, ob dieß eine strenge Folgerung sey aus der Theorie; wenn aber der Einwurf durch Thatsachen dargeboten seyn sollte, so zweifle ich nicht, daß er durch eine innigere Bekanntschaft mit, und richtigere Vorstellung von der chemischen Verwandtschaft und der Wirkungsweise eines elektrischen Stroms auf dieselbe entfernt werden würde (518. 524); ohne diese Kenntniß trifft der Einwurf eben

1) *Philosoph. Transact. f. 1830, p. 49. (Ann. Bd. XVIII S. 515.)*

so direct jede andere Theorie der elektro-chemischen Zersetzung als die meinige; denn wenn, wie es gemeinlich der Fall ist, angenommen wird, daß die Körper sich desto kräftiger verbinden, je directer sie in ihren Anziehungskräften einander entgegengesetzt sind, so läßt sich der Einwurf mit gleichem Gewicht einer jeden bisher aufgestellten Theorie der Elektrolysirung machen, und als Stütze derjenigen, welche ich bereits gegen dieselben erhoben habe, ansehen.

675) Unter den kräftigen Verbindungen, welche nicht zersetzt werden, steht die Borsäure oben an (408). Ferner werden Schwefeljodid und die Chloride von Schwefel, Phosphor und Kohle unter den gewöhnlichen Umständen nicht zersetzt, wiewohl ihre Elemente von der Art sind, daß sich das Gegentheil erwarten ließe. Antimonchlorid (402. 690), die Kohlenwasserstoffe, Essigsäure, Ammoniak und viele andere durch die voltasche Säule nicht zersetzbare Körper scheinen durch eine hinlänglich starke Verwandtschaft gebildet zu seyn, und demnach einen solchen Gegensatz in der Natur ihrer Elemente anzudeuten, daß man zu der Erwartung berechtigt wäre, die Säule würde diese trennen, besonders da in gewissen Fällen einer bloßen Lösung (530. 544), wo die Verwandtschaft verhältnißmäßig sehr schwach seyn muß, eine Trennung stattfindet <sup>1)</sup>.

676) Es muß jedoch nicht vergessen werden, daß diese Schwierigkeit größtentheils und vielleicht ganz abhängt von der Abwesenheit des Leitvermögens, welche den Durchgang des Stroms, und dadurch auch die Wirkungen desselben verhindert. Alle bekannten Verbindungen, welche starr Nichtleiter, flüssig aber Leiter sind, werden zersetzt, mit *vielleicht* alleiniger Ausnahme des

1) In Betreff der Lösungen habe ich Gründe zu der Vermuthung, daß sie wahrscheinlich keine Fälle von Ueberführungen sind. Ich beabsichtige diese Betrachtung bei einer passenden Gelegenheit wieder aufzunehmen.

Quecksilberjodids (679. 691); und selbst das Wasser, welches seine Elemente beim Durchgang des Stroms so leicht ausgiebt, erleidet, wenn es völlig rein ist, kaum eine Veränderung, weil es dann ein sehr schlechter Leiter ist.

677) Sollte es späterhin bewiesen werden, daß das Ausbleiben der Zersetzung in den Fällen, wo sie aus chemischen Betrachtungen stark zu erwarten wäre (669. 674. 672), von der Abwesenheit oder dem Mangel an Leitvermögen herrühre, so würde auch zugleich bewiesen seyn, daß Zersetzung von Leitung *abhänge* und nicht die letztere von der ersteren (413). Beim Wasser scheint dieß sehr nahe entschieden zu seyn. Andererseits ist der Schluss fast unabweisbar, daß bei den Elektrolyten das Durchlassungsvermögen für Elektrizität von deren Zersetzbarkeit abhängt, indem sie nur so lange zersetzt werden als sie im Besitz dieses Vermögens sind, und zwar im Verhältniß zur Menge der getrennten Elemente (821). Ich mag mich jedoch für jetzt nicht dabei aufhalten diesen Punkt experimentell zu discutiren.

678) Wenn eine Verbindung Elemente enthält, welche bekanntermaßen zu den entgegengesetzten Enden der voltaschen Säule gehen, so scheinen doch die Verhältnisse, in welchen sie vorhanden sind, innig verknüpft mit der Zersetzbarkeit oder Unzersetzbarkeit ihrer Verbindung. So ist Zinnchlorür sehr leitend und zersetzbar (402), während Zinnchlorid weder leitet noch zersetzt wird (406). Quecksilberjodid, geschmolzen, wird nicht zersetzt (691), wiewohl es doch leitet; ich vermochte nicht es mit dem Jodür zu vergleichen, da das letztere in der Hitze in Quecksilber und Jodid zerfällt.

679) Diese wichtigen Verschiedenheiten veranlaßten mich, gewisse binäre Verbindungen zu prüfen, um zu ermitteln, ob *ein die Zersetzbarkeit gemäß irgend einer Beziehung zu den Aequivalenten der Elemente regulirendes Gesetz* zu entdecken sey. Unter den eben erwähnten

Verbindungen waren nur die niederen Stufen zersetzbar, und wenn man die Substanzen, welche zur Erläuterung der Strenge und Allgemeinheit des von mir entdeckten Gesetzes (402) der Leitung und Zersetzung angeführt wurden, nachsieht, so findet man, daß alle demselben unterworfenen Oxyde, Chloride und Jodide, mit Ausnahme des Antimonchlorids und Quecksilberjodids (wozu jetzt vielleicht noch das Quecksilberchlorid hinzugefügt werden kann), auch zersetzbar sind, während viele andere höhere Verbindungen derselben Elemente nicht dem Gesetz unterliegen und auch nicht zersetzt werden (405. 406).

680) Die strengsten Ausnahmen von diesem allgemeinen Resultat machen, wie es scheint, Körper, wie Schwefel-, Phosphor-, Salpeter-, Arsen- und manche andere Säure.

681) Beim Experimentiren mit *Schwefelsäure* fand ich keinen Grund zu glauben, daß sie an sich die Elektrizität leite oder von ihr zersetzt werde, wiewohl ich früher dieser Meinung gewesen war (552). Sehr concentrirt ist sie ein viel schlechterer Leiter als verdünnt <sup>1)</sup>. Wird sie dann der Wirkung einer kräftigen Batterie unterworfen, so erscheint Sauerstoff an der *Anode* oder positiven Elektrode, wiewohl viel davon absorbirt wird, Wasserstoff und Schwefel erscheinen an der *Kathode* oder negativen Elektrode. Nun war bei mir das Wasserstoffgas immer rein, nicht geschwefelt, und gegen den Schwefel in unzureichender Menge, so daß offenbar bei der Zersetzung Wasser mit zerlegt worden seyn mußte. Ich bemühte mich, den Versuch mit wasserfreier Schwefelsäure anzustellen. Diese schien mir im Zustand der Schmelzung kein Leiter zu seyn, auch nicht zersetzt zu werden; doch hatte ich von der trocknen Säure nicht genug zur Hand, um diesen Punkt genügend zu entscheiden. Ich glaube indeß, daß wenn durch Wirkung der Säule auf Schwefelsäure Schwefel erscheint, dies in Folge

1) De La Rive.

einer secundären Action geschieht, und daß die Säure selbst nicht elektrolysirbar ist (757).

682) *Phosphorsäure*, glaube ich, ist in demselben Fall; wegen der Schwierigkeit, mit schmelzender wasserfreier Phosphorsäure zu operiren, habe ich jedoch die Entscheidung dieses Punkts unmöglich gefunden. Phosphorsäure, die einmal Wasser enthält, kann durch Hitze allein nicht von demselben befreit werden. Und wenn man sie erhitzt, verfliegt die wasserhaltige Säure. Als Phosphorsäure, auf dem ringförmigen Ende eines Drahts (401) geschmolzen, der Einwirkung des voltaschen Apparats ausgesetzt wurde, leitete sie und zersetzte sich; allein immer ward an der negativen Elektrode ein Gas, ich glaube Wasserstoffgas, entwickelt, und der Draht wurde nicht so angegriffen, als es bei Abscheidung von Phosphor der Fall gewesen seyn würde. Auch wurde Gas an der positiven Elektrode entwickelt. Aus allen diesen Thatsachen schliesse ich, daß Wasser, und nicht die Säure zersetzt ward.

683) *Arsensäure*. Sie leitete und zersetzte sich; allein sie enthielt Wasser, und ich war zur Zeit nicht im Stande auszumitteln, ob sich schmelzende wasserfreie Arsensäure darstellen lasse. Sie bildet also für jetzt keine Ausnahme von dem allgemeinen Fall.

684) *Salpetrige Säure*, dargestellt durch Destillation von salpetersaurem Blei und in Berührung mit starker Schwefelsäure gehalten, fand sich leitend und langsam zersetzbar. Eine nähere Untersuchung liefs jedoch stark glauben, daß Wasser zugegen war, und daß von diesem die Zersetzung und Leitung abhing. Ich bemühte mich eine vollkommen wasserfreie Portion zu bereiten, konnte aber nicht die erforderliche Zeit darauf verwenden, um ein unzweifelhaftes Resultat zu erhalten.

685) *Salpetersäure* wird, glaube ich, nicht direct durch den elektrischen Strom zersetzt. Da mir Thatsachen fehlen, um den Unterschied zwischen primärer und secun-



därer Zersetzung zu erläutern, so will ich hier blofs auf sie verweisen (752).

686) Dafs diese Mineralsäuren mit Leichtigkeit die Leitung und Zersetzung beim Wasser herbeiführen, ist kein Beweis, dafs sie an sich selbst im Stande sind diese Wirkungen zu begünstigen oder zu erleiden. Borsäure thut dasselbe, ohne zersetzbar zu seyn. Hr. De La Rive giebt an, dafs auch Chlor dies Vermögen besitze, wiewohl es, als eine elementare Substanz, dasselbe nicht seiner Zersetzbarkeit verdanken kann.

687) *Schwefelchlorid* leitet nicht, und wird auch nicht zersetzt. Es besteht aus gleichen Atomen seiner Elemente, macht aber deswegen keine Ausnahme von der Regel (679), welche nicht behauptet, dafs *alle* Verbindungen aus gleich viel Atomen der Elemente zersetzbar seyen, sondern dafs die zersetzbaren eine solche Zusammensetzung haben.

688) *Phosphorchlorür* ist weder leitend noch zersetzbar.

689) *Kohlenchlorür* nicht leitend und nicht zersetzbar. Ich unterwarf auch den *Chlorkohlenwasserstoff* aus ölbildendem Gase und Chlor der Wirkung des elektrischen Stroms, fand ihn aber ebenfalls weder leitend, noch zersetzbar.

690) Was die Ausnahmen (679) betrifft, so verschwinden einige von ihnen bei näherer Untersuchung. Frisch bereitetes Antimonchlorür (eine Verbindung von 1 At. Antimon und  $1\frac{1}{2}$  At. Chlor) wurde in eine Röhre (Taf. III Fig. 13) (789) gebracht, und, als es geschmolzen war, der Wirkung des Stroms ausgesetzt, wobei die positive Elektrode aus Graphit bestand. Anfangs ging keine Elektricität durch und keine Zersetzung war sichtbar; als aber die positive und negative Elektrode in dem Chlorür näher aneinander gebracht wurden, trat eine schwache Wirkung ein und es ging ein schwacher Strom hindurch. Der Effect war aber im Ganzen so gering



(wiewohl völlig auf das zuvor gegebene Gesetz zurückführbar) und der in allen übrigen Fällen eintretenden Zersetzung und Leitung so unähnlich, daß ich sie der Gegenwart einer kleinen Menge von Wasser (zu welchem dieses und viele andere Chlörüre eine starke Anziehung haben, so daß wasserhaltige Chlörüre entstehen) oder vielleicht von dem wahren Chlörür, bestehend aus 1 At. von jedem seiner Elemente, zuschreibe (695. 796).

691) *Quecksilberjodid* auf gleiche Weise untersucht, isolirte deutlich, so lange es starr war, leitete aber im flüssigen Zustand, übereinstimmend mit dem Gesetz der *Liquido-Conduction* (402); allein es kam keine Zersetzung zum Vorschein. Es erschien kein Jod an der *Anode*, und kein Quecksilber oder keine andere Substanz an der *Kathode*. Der Fall bildet also keine Ausnahme von der Regel, daß bloß Verbindungen aus gleich viel Atomen zersetzbar sind; allein es bildet eine, und, wie ich glaube, die einzige Ausnahme von dem Satz, daß alle dem Gesetz der *Liquido-Conduction* unterworfenen Körper zersetzbar sind. Ich bin jedoch zu glauben geneigt, daß in dem Quecksilberjodid eine Portion Quecksilberjodür gelöst geblieben war, und daß die schwache Leitung von der langsamen Zersetzung des letzteren herrührte. Jodid würde dann als secundäres Resultat an der *Anode* gebildet werden, und eben so würde das Quecksilber an der *Kathode* als secundäres Resultat Jodür erzeugen. Diese beiden Körper würden sich aber mit der flüssigen Masse vermischen, und so würde, ungeachtet der fortwährenden Zersetzung, keine wirkliche Trennung erfolgen.

692) Als *Quecksilberchlorid* dem voltaschen Strom ausgesetzt ward, leitete es im starren Zustande nicht, wohl aber im flüssigen. Ich glaube auch, daß es im letzteren Fall zersetzt wurde; allein es sind hier viele störende Umstände vorhanden, ohne deren nähere Untersuchung sich kein zuverlässiger Schluß ziehen läßt.

693) Gewöhnliches *Antimonoxyd* im flüssigen Zu-

stande dem voltaschen Strom ausgesetzt, wird auch zersetzt, allein aus fremden Ursachen hört die Zersetzung bald auf (402. 802). Diefs Oxyd besteht aus 1 At. Antimon und  $1\frac{1}{2}$  At. Sauerstoff, und bildet daher eine Ausnahme von dem angenommenen Gesetz. Beim Arbeiten mit diesem Oxyd und dem Chlorür beobachtete ich jedoch Thatsachen, welche mich vermuthen ließen, daß die Verbindungen, welche gewöhnlich Oxyd und Chlorür (Protochlorid) genannt werden, andere Verbindungen, bestehend aus einem und einem Atome, enthalten, welche die wahren Proto-Verbindungen sind, und, für den Fall des Oxyds, die oben beschriebene Zersetzung veranlaßten.

694) Das gewöhnliche *Schwefelantimon* wird als die Verbindung mit der kleinsten Schwefelmenge und als proportional in seiner Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Oxyd angesehen. Allein ich finde, daß bei dem Zusammenschmelzen desselben mit metallischem Antimon ein neues Sulfuret gebildet wird, welches mehr Metall als das erstere enthält, und sich, wenn es geschmolzen ist, deutlich unterscheidet, sowohl von dem reinen Metall, als andererseits von dem gewöhnlichen grauen Sulfuret. Nach einigen rohen Versuchen betrug das von dem grauen Schwefelantimon aufgenommene Metall halb so viel, als das vorher schon darin befindliche, in welchem Fall das neue Sulfuret aus 1 At. Schwefel und 1 At. Antimon bestehen würde.

695) Als diefs neue Sulfuret in Salzsäure gelöst ward, schien es mir, ungeachtet sich ein wenig Antimon abschied, daß das wahre Protochlorid, bestehend aus *gleich viel* Atomen der Bestandtheile, gebildet wurde, und daß daraus wieder durch Alkalien u. s. w. das wahre Protoxyd, bestehend aus gleich viel Atomen, erhalten werden konnte. Ich konnte mich indess nicht dabei aufhalten, diesen Gegenstand direct durch eine Analyse zu ermitteln.

696) Ich glaube jedoch, daß es ein solches Oxyd

giebt, daß es oft und in veränderlicher Menge in dem gewöhnlichen Protoxyd vorhanden ist, daß daraus die Unsicherheit in dem Resultate seiner Analyse und die oben beschriebene elektrolytische Zersetzung entsprungen ist.

697) Aus Allem scheint es mir wahrscheinlich, daß alle die binären Verbindungen elementarer Körper, welche flüssig, aber nicht starr, dem Gesetze der Liquido-Conduction gemäß (394) elektrolysirbar sind, aus gleich viel Atomen ihrer Elemente bestehen; und vielleicht ist es Folge ihrer Abweichung von dieser Einfachheit der Zusammensetzung, daß Borsäure, Ammoniak, Chloride, Jodide und viele andere directe Verbindungen von Elementen unzersetztbar sind.

698) Bei den Salzen und Verbindungen von zusammengesetzten Körpern scheint diese einfache Beziehung nicht mehr gültig zu seyn. Ich konnte dieß nicht durch doppelt-schwefelsaure Salze entscheiden, denn so lange das zweite Atom Säure da war, wurde auch Wasser damit zurückgehalten <sup>1)</sup>. Das schmelzende Salz zeigte daher Leitung und Zersetzung; allein es erschien auch immer Wasserstoff an der negativen Elektrode.

999) Durch Erhitzen und endliches Schmelzen vom phosphorsauren Natron-Ammoniak wurde doppelt-phosphorsaures Natron bereitet. Dieß leitete und wurde zersetzt; allein es erschien ein wenig Gas an der negativen Elektrode, und wiewohl ich glaube, daß das Salz elektrolysirt ward, konnte ich mich doch nicht ganz überzeugen, daß das Wasser vollständig entfernt worden war.

700) Es wurde nun doppelt-borsaures Natron bereitet, was, wie ich glaube, einen einwurfsfreien Fall darbietet. Als es geschmolzen war, leitete es und zersetzte sich; an beiden Elektroden erschien Gas; und selbst

1) Das saure schwefelsaure Kali z. B. ist auch bekanntlich  $\text{K}\ddot{\text{S}}+\ddot{\text{S}}\ddot{\text{H}}$  (Annal. Bd. XVIII S. 152).

als die Borsäure bis zu drei Atomen vermehrt wurde, fand dieselbe Wirkung statt.

701) Diese Klasse binärer Verbindungen scheint demnach nicht demselben einfachen Gesetze unterworfen zu seyn, wie die vorhergehende Klasse. Ob wir Gründe finden werden, sie als bloße Lösungen von Verbindungen aus gleich viel Atomen in dem Ueberschuss der Säure zu betrachten, ist eine Frage, welche, nebst einigen scheinbaren Ausnahmen unter den Sulfureten, künftigen Untersuchungen zur Entscheidung überlassen bleiben muß.

702) Bei jeglicher Untersuchung dieser Art muß man mit großer Vorsicht das Wasser ausschließen; denn, wenn es zugegen ist, werden häufig secundäre Effecte bewirkt, die oft eine elektro-chemische Zersetzung der Substanz anzudeuten scheinen, wenn wirklich keine ächte eingetreten ist (742 etc.).

703) Es ist klar, daß alle die Fälle, *wo keine Zersetzung eintritt*, vom Mangel an Leitung abhängen (677. 413); doch wird dadurch keineswegs das Interesse verringert, welches erregt werden muß, wenn man sieht, ein wie großer Unterschied in der Wirkung nicht durch die Natur, sondern bloß durch das Verhältniß der Elemente hervorgebracht wird, besonders wenn irgend ein Versuch gemacht wird zur Erläuterung und Auseinandersetzung der schönen, von Sir Humphry Davy aufgestellten <sup>1)</sup>, und von Berzelius und anderen ausgezeichneten Physikern erläuterten Theorie, daß die gewöhnliche chemische Verwandtschaft bloß das Resultat der elektrischen Anziehungen unter den Körpertheilchen sey.

#### E. Ueber einen neuen Messer der voltaschen Elektricität.

704) Als ich die gemeine und voltasche Elektricität auf Ein Normalmaafs zurückzuführen suchte (377), und ferner, als ich meine Theorie der elektro-chemischen Zer-

1) *Philosoph. Trans.* 1807, p. 32, 39, und 1826, p. 387 und 389.

setzung aufstellte (504. 505. 510), sagte ich bereits, daß die chemisch zersetzende Wirkung des Stroms *constant ist für eine constante Menge von Elektrizität*, ungeachtet der größten Verschiedenheiten in deren Abstammung, deren Intensität, der Gröfse der angewandten *Elektroden*, der Natur der von ihr durchströmten Leiter (oder Nichtleiter (307)) oder anderen Umständen. Die entscheidenden Beweise von der Wahrheit dieser Angaben werde ich nun sogleich geben (783 u. ff.).

705) Ich bemühte mich nach diesem Gesetz ein Instrument zu construiren, welches die durch dasselbe gegangene Elektrizität mälse, und welches, wenn es in die Bahn des zu irgend einen besonderen Versuch angewandten Stroms gestellt wurde, nach Belieben entweder als ein *vergleichendes Normalmaafs (standard)* des Effects, oder als ein *positiver Messer* dieses subtilen Agens gebraucht werden könnte.

706) Keine Substanz ist besser geeignet, unter den gewöhnlichen Umständen den anzeigenden Körper in solch einem Instrument abzugeben, als das Wasser. Denn, wenn es durch Zusatz von Säuren oder Salzen zu einem besseren Leiter gemacht ist, wird es mit Leichtigkeit zersetzt, seine Elemente lassen sich in vielen Fällen, ohne Störung durch secundäre Actionen, erhalten und sammeln, und, da sie gasförmig sind, befinden sie sich in dem vortheilhaftesten physikalischen Zustand zur Trennung und Messung. Wasser, angesäuert durch Schwefelsäure, ist daher die Substanz, welche ich gewöhnlich anwende, wiewohl es in besonderen Fällen oder Formen des Versuchs zweckmäßiger seyn mag, andere Körper zu gebrauchen (843).

707) Die erste Vorsicht, welche bei der Construction des Instruments zu nehmen war, bestand darin, die Wiederverbindung der entwickelten Gase zu verhindern, welche die positive Elektrode so leicht zu bewirken vermag (571). Zu diesem Ende wurden verschiedene Formen

des Zersetzungs-Apparates angewandt. Die erste bestand aus zwei geraden Röhren, von denen jede einen in ihrem verschlossenen Ende hermetisch befestigten Platindraht und eine daran mit Gold gelöthete Platinplatte enthielt (Taf. III Fig. 5). Die Röhren waren ungefähr 8 Zoll lang und 0,7 Zoll im Durchmesser, und graduirt. Die Platinplatten waren etwa 1 Zoll lang, so breit als es die Röhren erlaubten, und den Mündungen der Röhren so nahe gebracht, als es die sichere Auffangung der entwickelten Gase zuliefs. In gewissen Fällen, wo es erforderlich war, die Gase an einer möglichst kleinen Fläche zu entwickeln, war die Platte fortgelassen und dafür der Draht am Ende blofs ringförmig umgebogen (Taf. III Fig. 6). Wenn diese Röhren als Messer gebraucht werden sollten, wurden sie mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und in eine Schale mit derselben Flüssigkeit umgekehrt (Fig 7), in einer schiefen Stellung, und mit ihren Mündungen so an einander gebracht, dafs möglichst wenig von der zu zersetzenden Flüssigkeit dazwischen war, auch in solcher Richtung, dafs die Platten sich in Vertical-Ebenen befanden (720).

708) Eine andere Form des Apparates war die in Fig. 8 Taf. III abgebildete. Die Röhre ist in der Mitte gebogen, eins ihrer Enden zugeschmolzen, und in diesem Ende ein Draht *a* mit Platte befestigt, so weit herabgehend, dafs letztere der Biegung möglichst nahe sey, aber doch noch alles an ihr entwickelte Gas in dem verschlossenen Arme gesammelt werden könne. Auch die Ebene dieser Platte ist vertical (720). Die andere Metallplatte *b* wird, wenn die Zersetzung vorgenommen werden soll, möglichst dicht an die Biegung geschoben, so jedoch, dafs das Gas nicht in den verschlossenen Arm treten, sondern frei entweichen kann.

709) Die dritte Form des Apparates enthält beide Elektrode in derselben Röhre. Die Durchlassung der Elektrizität, und die daraus erfolgende Zersetzung, ist hie-

bei weit rascher, als bei getrennten Röhren. Das aufgefangene Gas ist die Summe der an beiden Elektroden entwickelten Portionen, und das Instrument ist besser als eins der früheren zum Messer der in gewöhnlichen Fällen durchgelassenen Menge von voltascher Elektricität geeignet. Es besteht aus einer geraden, oben zugeschmolzenen und graduirten Röhre (Fig. 9 Taf. III), durch deren Seiten eingeschmolzene Platindrähte gehen, die zwei Platinplatten halten. Die Röhre ist in eine der Mündungen einer zweihalsigen Flasche eingerieben; wenn die Flasche zur Hälfte oder zu Zweidrittel mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, wird die Säure beim Neigen in die Röhre fliessen und sie füllen. Wird ein elektrischer Strom durch das Instrument geleitet, so sammeln sich die an den Platten entwickelten Gase in dem oberen Theil der Röhre, ohne der Wiedervereinigungskraft des Platins ausgesetzt zu seyn.

710) Eine andere Form des Instruments ist die Fig. 10 Taf. III.

711) Eine fünfte Form ist in Fig. 11 abgebildet. Diese habe ich bei Versuchen, die mehre Tage dauern, und bei denen grosse Gasmengen gesammelt werden müssen, außerordentlich nützlich gefunden. Sie wird auf einem schweren Fufs befestigt, und hat die Gestalt einer kleinen Retorte, welche die beiden Elektroden enthält. Der Hals ist eng, und so lang, dass er das Gas in eine auf einer kleinen pneumatischen Wanne stehende Flasche führt. Die Elektrode-Kammer ist an dem im Gestell befestigten Theil hermetisch verschlossen, fünf Zoll lang und 0,6 Zoll im Durchmesser; der Hals 9 Zoll lang und inwendig 0,4 Zoll im Durchmesser. Die Figur wird vollends die Construction versinnlichen.

712) Es ist wohl kaum zu bemerken nöthig, dass bei allen diesen Apparaten sie sowohl als die beiden Drähte, welche mit der Einem elektrischen Strom ausgesetzten Substanz verbunden sind, so weit isolirt werden müs-



sen, daß man die Gewißheit habe, alle durch den einen Draht gegangene Elektricität sey auch durch den andern geströmt.

713) Nächst der Vorsicht, die Gase, nach ihrer Vermischung, außer Berührung mit dem Platin aufzufangen, war nun nöthig, das Gesetz der *bestimmten elektrolytischen Action* wenigstens beim Wasser unter allen Umständen zu prüfen; um, neben der Ueberzeugung von seiner Richtigkeit, auch Kenntniß von jenen störenden Umständen zu erlangen, gegen die man sich in der Praxis zu hüten habe.

714) Zuerst wurde untersucht, welchen Einfluß die GröÙe der Elektrode habe, und zu dem Ende wurden Instrumente wie die zuletzt beschriebenen (709. 710. 711) angewandt. Eins derselben hatte Platten von 0,7 Zoll Breite und nahe 4 Zoll Länge, ein zweites Platten von nur 0,5 Breite und 0,8 Länge, ein drittes Drähte von 0,02 Zoll Durchmesser und 3 Zoll Länge, und ein viertes dergleichen Drähte, aber nur von 0,5 Länge. Dennoch wurde, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt hatte, und, neben einander gestellt, von einem gemeinschaftlichen Strom durchwandern ließ, in allen sehr nahe dieselbe Menge Gas entwickelt. Der Unterschied war bald zu Gunsten des einen, bald zu Gunsten des andern; allein als allgemeines Resultat ergab sich, daß die größeren Gas-mengen an der kleineren Fläche der Drähte entwickelt wurden.

715) Aehnliche Versuche wurden mit der einfachen Platte, sowohl in geraden (707) als gebogenen Röhren, (708) angestellt, und mit gleichem Erfolg; und wenn diese Apparate mit den früheren auf verschiedene Weise so zusammengestellt wurden, daß sie gemeinschaftlich denselben elektrischen Strom durchlassen mußten, war das Resultat in Bezug auf die Gleichheit der Gasmengen an großen und kleinen Metallflächen beständig dasselbe. Ein Instrument mit zwei Drähten entwickelte 74,3 Volume